

23324

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/052774 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 3/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/004086**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 58 072.3 11. Dezember 2002 (11.12.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-  
del-Platz 4, 81737 München (DE). DOW CORNING  
CORPORATION [US/US]; 2200 West Salzburg Road,  
Midland, MI 48611 (US).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AUNER, Norbert  
[DE/DE]; Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main  
(DE).**

(74) Anwälte: **DÖRING, Werner usw.; Hauck, Graalfs,  
Döring und Partner, Mörikestrasse 18, 40474 Düsseldorf  
(DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM,  
DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU,  
SD, SG, SL, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).**

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

WO 2004/052774 A2

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrogen by reacting amorphous silicon with water, an alcohol or a carboxylic acid. Said method can be carried out independently of carbon sources and water sources and performed in situ without any hydrogen transport or storage problems.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser, einem Alkohol oder einer Karbonsäure beschrieben. Dieses Verfahren kann unabhängig von C-Quellen und Wasser-Quellen durchgeführt werden und ist vor Ort ohne Transport- und Lagerungsprobleme für den Wasserstoff durchführbar.

### Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff.

Wasserstoff wird in herkömmlicher Weise aus Kohlenwasserstoffen erzeugt, d. h. aus den Kohlenwasserstoffe enthaltenden Energieträgern Kohle, Erdöl, Erdgas. Ferner ist es bekannt, Wasserstoff auf elektrolytische Weise aus Wasser zu gewinnen. Dieses Verfahren ist jedoch sehr energieaufwendig (etwa 5 kWh/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>). Darüber hinaus steht Wasser nur in bestimmten Gebieten der Erde in großem Umfang zur Verfügung (nicht in Wüstengegenden). Berücksichtigt man das Diffusionsverhalten von Wasserstoff, sind dessen Lagerung und dessen Transport sehr gefährlich, da sich bei Vermischung mit Luft explosive Gemische (Knallgas) bilden. Eine Wasserstoffverflüssigung zur Lagerung ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

Wasserstoff gilt als Energiequelle der Zukunft, da bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff (Verbrennung mit Sauerstoff zu Wasser) keine umweltschädigenden Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  etc.) erzeugt werden. Andererseits bringt jedoch die herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen die Erzeugung von umweltschädigenden Substanzen ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  etc.) mit sich, die bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff gerade vermieden werden sollen. Dieser Weg zur Erzeugung von Wasserstoff stellt daher letztendlich keine Lösung für die immer größer werdenden Umweltprobleme dar und bringt darüber hinaus eine verstärkte Ausbeutung der Kohle-/Gas-/Öl-Reserven mit sich. Letztendlich wird durch diese herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff das Problem der Umweltverschmutzung nur vom Ort der Energieerzeugung zum Ort der Wasserstofferzeugung verlagert.

Wünschenswert ist daher eine Wasserstofferzeugung, die vor Ort nicht aus C-Quellen durchgeführt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff zu schaffen, das unabhängig von C-Quellen durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe zeigt die Erfindung drei Wege auf. Nach einem ersten Lösungsweg wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser zur Verfügung gestellt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren dient amorphes Silicium als Ausgangssubstanz. Die Herstellung von amorphem Silicium ist bekannt und wird darüber hinaus mit neuen Verfahren in

den deutschen Patentanmeldungen 102 17 140.8, 102 17 124.6 und 102 17 126.2 vorgeschlagen. Als Ausgangsstoff für die Herstellung von amorphem Silicium dient letztendlich Siliciumdioxid, das in großem Umfang als natürliches Vorkommen auf der Erde vorhanden ist (insbesondere auch in Wüstengebieten), so dass letztendlich amorphes Silicium eine sichere Quelle für die Herstellung von Wasserstoff darstellt, mit der Wasserstoff vor Ort, d. h. unabhängig von C-Quellen und/oder Wasserquellen, ohne Transport- und Lagerungsprobleme erzeugt werden kann.

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) lässt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Grenzen zwischen amorphem und mikrokristallinem bzw. feinkristallinem Silicium nicht exakt gezogen werden können. Die Erfindung schließt daher ein, dass die erfindungsgemäße Erzeugung von Wasserstoff auch mit mikrokristallinem bzw. feinstkristallinem Silicium durchführbar ist. Geeignete Grenzen sind empirisch zu ermitteln.

In der vorstehend erwähnten älteren deutschen Patentanmeldung 102 17 140.8 ist erwähnt, dass es einerseits reines amorphes Silicium, das eine schwarze Farbe besitzt und nicht „oberflächenbelegt“ ist sowie sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen auszeichnet, und andererseits amorphes Silicium gibt, das als braunes Pulver anfällt und „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlor-

rid oder  $O_2$  oder  $HO$  belegt ist. Mit „oberflächenbelegt“ ist eine chemische Belegung gemeint.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich grundsätzlich mit beiden Arten von amorphem Silicium durchführen, wobei das nicht chemisch belegte, schwarze amorphe Silicium allgemein eine bessere Reaktivität besitzt als das chemisch belegte, braune (gelbe) amorphe Silicium.

Vorzugsweise wird daher schwarzes chemisch unbelegtes amorphes Silicium für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in vorteilhafter Weise bei Raumtemperatur durchführen, wenn eine entsprechende Reaktivität des amorphen Siliciums existiert, was insbesondere bei dem schwarzen chemisch unbelegten amorphen Silicium der Fall ist.

Bei der Verwendung von braunem chemisch belegten amorphen Silicium ist die Reaktivität des Siliciums von der Belegung abhängig. So kann die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums gezielt durch Steuerung der chemischen Belegung gesteuert werden. Untersuchungen haben ergeben, dass mit  $NH_3$  belegtes amorphes braunes Silicium eine bessere Reaktivität hat als mit  $O_2$  belegtes amorphes braunes Silicium.

Wie vorstehend erwähnt, lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren unter Umständen auch mit mikrokristallinem bzw. feinstkristallinem Silicium in Pulverform durchführen, wo-

bei diese Substanz eine noch geringere Reaktivität als das vorstehend erwähnte braune amorphe Silicium hat.

Bei der Umsetzung des amorphen Siliciums mit Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff (Hydrolyse von  $\text{Si}_{\text{am}}$ ) entsteht neben Wasserstoff Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), das verwertbar bzw. recyclebar ist.

Bei dem zweiten Weg zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol erzeugt. Als Alkohole ( $\text{ROH}$ ) werden vorzugsweise solche eingesetzt, bei denen R Me (Methyl) oder Et (Ethyl) bedeutet. Die Reaktion von  $\text{Si}_{\text{am}}$  mit Alkoholen liefert Tetraalkoxysilane ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), wobei R allgemein einen organischen Rest, vorzugsweise Alkylrest, bedeutet. Diese Tetraalkoxysilane, auch als Kieselsäureester bezeichnet, werden in herkömmlicher Weise durch Umsetzen von Siliciumhalogeniden mit Alkoholen hergestellt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die direkte Herstellung aus Silicium, so dass eine Verfahrensstufe gespart wird. Für die Tetraalkoxysilane gibt es eine Vielzahl von Verwendungsarten, so dass diese Verbindungen als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallendes Nebenprodukt große Bedeutung haben.

Bei einem dritten Weg des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure erzeugt. Vorzugsweise findet hierbei Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) Verwendung, wobei bei der Umsetzung von  $\text{Si}_{\text{am}}$  mit Essigsäure festes Siliciumtetraacetat erzeugt wird, das als

Grundstoff für den Aufbau von Organosilanen und Siloxanen/Silikonen große Bedeutung besitzt.

Erfindungsgemäß ist vorzugsweise ferner vorgesehen, dass die bei der Wasserstofferzeugung mit einem Alkohol oder einer Karbonsäure gewonnenen Verbindungen  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , wobei R einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäurerest, bildet, durch Hydrolyse in  $\text{SiO}_2 + \text{HOR}$  überführt werden. Auf diese Weise können, wenn der Bedarf an der Verbindung  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , insbesondere  $\text{Si}(\text{OAc})_4$ , gedeckt ist, der Alkohol bzw. die Karbonsäure (Essigsäure) wiedergewonnen werden.

Der auf erfindungsgemäße Weise equimolar erzeugte  $\text{H}_2$  kann in mobilen (Brennstoffzelle) und stationären Systemen Verwendung finden. In Bezug auf die Verwendung in Brennstoffzellen wurde bisher der benötigte Wasserstoff in Konvertern vor der Brennstoffzelle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CH}_4$  erzeugt, wobei in jedem Falle  $\text{CO}_2$  produziert wurde. Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgegenüber  $\text{CO}_2$ -frei, und es fallen wertvolle und praktisch ungiftige Produkte an, die bei Sättigung des Bedarfs recyclebar sind.

Wie bereits erwähnt, können bei dem braunen amorphen Silicium durch Deaktivierung der Si-Oberfläche (chemische Belegung) beliebige Temperaturen für die Reaktion zur Wasserstofferzeugung eingestellt werden.

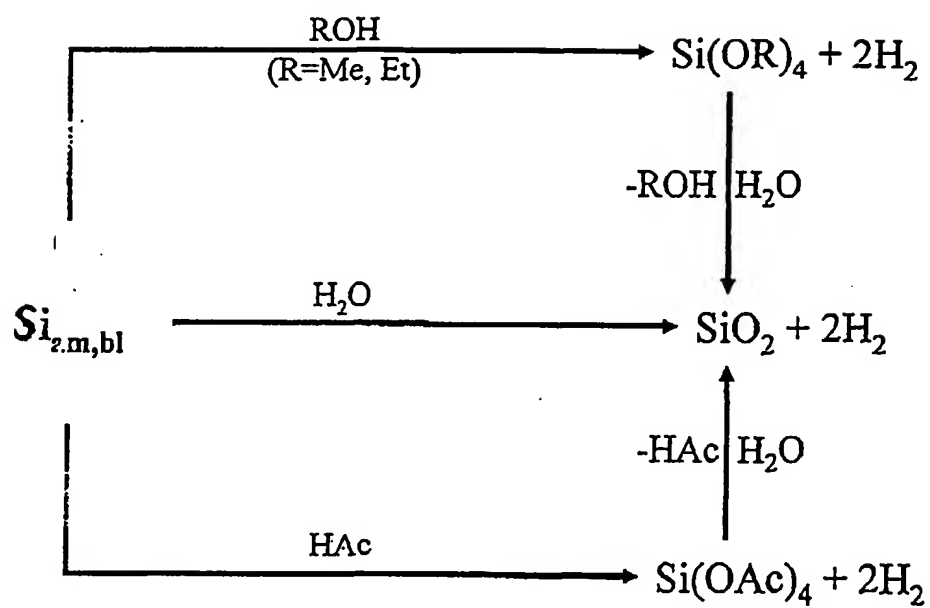
Nachfolgend ist der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens für Methyl-, Ethylalkohol einerseits und Essigsäure andererseits dargestellt. Hierbei bedeuten:

R = Methyl, Ethyl

am = amorph

bl = black (schwarz)

Ac = Acetat.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser.
2. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol.
3. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass schwarzes, chemisch unbelegtes, amorphes Silicium eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass braunes, chemisch -belegtes, amorphes Silicium verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums durch Steuerung der chemischen Belegung desselben gesteuert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Wasserstoffherzeugung mit einem Alkohol oder einer Karbonsäure gewonnenen Verbindungen  $\text{Si(OR)}_4$ , wobei R einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäurerest, bedeutet, durch Hydrolyse in  $\text{SiO}_2 + \text{HOR}$  überführt werden.